

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-045781

(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51)Int.Cl.

H01G 4/33
C23C 22/00
C23C 22/82
C23C 26/00
// H01C 7/00

(21)Application number : 07-151946

(22)Date of filing : 19.06.1995

(71)Applicant : PHILIPS ELECTRON NV

(72)Inventor : KLEE MAREIKE KATHARINE DR
BRAND HANS-WOLFGANG
JUNGK HANS-OTTO

(30)Priority

Priority number : 94 4421007 Priority date : 18.06.1994 Priority country : DE

(54) ELECTRONIC THIN FILM COMPONENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electronic thin film component which exhibits excellent adhesiveness and sufficient conductivity without fatiguing.

CONSTITUTION: An electronic thin film component is provided with a substrate, bottom electrode, top electrode, optional one or more electrode layers for an intermediate electrode and a functional intermediate layer. The electrode layer is conductive and includes oxide compound. Therefore, at least one electrode layer is composed of a specific oxide, such as TiO_x, where, 1≤x≤2 and EuO_x, where, 1≤x≤2, or a physical mixed material and/or solid solution of an oxide compound, or a physical mixed material and/or solid solution of an oxide compound to which a compound or a metal of 50 wt.% or less is added.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-15068

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 20.07.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-45781

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 G 4/33				
C 23 C 22/00				
22/82				
26/00	Z			
	7924-5E	H 01 G 4/06	102	
	審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平7-151946

(22)出願日 平成7年(1995)6月19日

(31)優先権主張番号 P 4 4 2 1 0 0 7 : 8

(32)優先日 1994年6月18日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000248

フィリップス エレクトロニクス ネムロ
ーゼ フェンノートシャップ
PHILIPS ELECTRONICS
N. V.

オランダ国 アイントーフェン フルーネ
ヴァウツウエッハ 1

(72)発明者 マライク キャサリン クリー

ドイツ連邦共和国 41836 ヒュッケルホ
ーヘン ランターエーター ヴェーク 27

(74)代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子薄膜部品およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 優れた接着性、十分な導電性を示し疲労を示さない優れた電極層を有する電子薄膜部品を提供する。

【構成】 基板と、底部電極、頂部電極および、随意の、1つ以上の中間電極のための電極層を備え、さらに機能的中間層を備える、前記電極層が導電性の、酸化物化合物を含む電子薄膜部品であって、少なくとも1つの電極層が TiO_x 、式中 $1 \leq x \leq 2$ 、 EuO_x 、式中 $1 \leq x \leq 2$ 、等の特定の酸化物から成るか、あるいは前記酸化物化合物の物理的混合物および/または固溶体から成るか、あるいは50重量%以下のさらなる化合物もしくは金属を添加した前記酸化物化合物の物理的混合物および/または固溶体から成る電子薄膜部品。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、底部電極、頂部電極および、随意の、1つ以上の中間電極のための電極層を備え、さらに機能的中間層を備え、前記電極層が導電性の、酸化物化合物を含む電子薄膜部品であって、少なくとも1つの電極層が TiO_x 、式中 $1 \leq x \leq 2$ 、 EuO_x 、式中 $1 \leq x \leq 2$ 、 $LiTi_2O_4$ 、 LiV_2O_4 、 $SrVO_3$ 、 Er_xNbO_3 、式中 $0.65 \leq x \leq 0.92$ 、 $RbWO_3$ 、 Na_xWO_3 、 $A_xP_xW_{2-x}O_{1+x}$ 、式中 $A = K, Rb, Tl, Na, Ta, W_{1-x}O_x$ 、式中 $x = 0.64$ および $x - y = 0.18$ 、 $Na_{1-x}Sr_xNbO_3$ 、 $LaTi_2O_4$ 、 $CeTiO_3$ 、 $CaVO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xVO_3$ 、 $SrCoO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $BaRuO_3$ 、 $BaPbO_3$ 、 $SrMoO_3$ 、 $Sr_{0.5}La_{0.5}O_3$ 、 $La_xBaCu_2O_{3-x}$ 、 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ 、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 、 $Bi_xSr_xCaCu_2O_{6+\delta}$ 、 $Bi_xSr_xCuO_{6+\delta}$ 、 $Bi_xSr_xCa_xCu_2O_{10+\delta}$ 、 $Tl_xBa_xCa_xCu_2O_6$ 、 $Tl_xBa_xCuO_{6+\delta}$ 、 $Tl_xBa_xCa_xCu_3O_{10+\delta}$ 、 $La_xBaCu_2O_{5-y}$ 、 $Gd_{1-x}Sr_xVO_3$ 、 $CaCrO_3$ 、 $SrFeO_3$ 、 $EuNbO_3$ 、 $SrIrO_3$ 、 $CaMoO_3$ 、 $BaMoO_3$ 、 $Bi_xRu_xO_{1-x}$ 、 VO_2 、 CrO_2 、 MoO_2 、 WO_2 、 RhO_2 、 PtO_2 、 RuO_x 、式中 $1.5 \leq x < 2$ 、 IrO_x 、式中 $1.5 \leq x \leq 2$ 、 SnO_{2-x} 、 $La_xNi_2O_3$ 、 $La_xNi_3O_{10}$ 、 $M_xV_2O_{7-x}$ 、式中 $M = Tm, Lu, M_xMo_2O_7$ 、式中 $M = N$ d、 $Sm, Gd, Lu_xRu_2O_7$ 、 $Pb_xRu_2O_7$ 、 $Bi_xRu_2O_7$ 、 $Pb_xOs_2O_7$ 、 $Tl_xOs_2O_7$ 、 $Pb_xIr_2O_2$ 、 $Tl_xRh_2O_{7-x}$ 、 $K_{0.5}MoO_3$ 、 $Rb_{0.5}MoO_3$ 、 $Tl_{0.5}MoO_3$ 、 $M_xV_2O_3$ 、式中 $M = Cu, Na, Mo_{1-x}O_x$ 、もしくは Tl_xO_{3-x} から成るか、あるいは前記酸化物化合物の物理的混合物および／または固溶体から成るか、あるいは50重量%以下のさらなる化合物もしくは金属を添加した前記酸化物化合物の物理的混合物および／または固溶体から成ることを特徴とする電子薄膜部品。

【請求項2】 前記さらなる化合物が ReO_3 または RuO_2 であることを特徴とする請求項1に記載の電子薄膜部品。

【請求項3】 前記さらなる化合物が TiO_2 、 SiO_2 または Al_2O_3 であることを特徴とする請求項1または2に記載の電子薄膜部品。

【請求項4】 前記さらなる化合物が SnO_2 であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つの項に記載の電子薄膜部品。

【請求項5】 前記金属が白金、パラジウム、イリジウム、銀、金および／または銅あるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つの項に記載の電子薄膜部品。

【請求項6】 前記機能的中間層がペロブスカイトから成ることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つの項に記載の電子薄膜部品。

【請求項7】 前記基板が Si 、 $GaAs$ 、サファイア、ガラス、石英、 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 または AlN から成ることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つの項に記載の電子薄膜部品。

【請求項8】 基板または機能的中間層を、湿式化学堆積法により、導電性の、酸化物化合物のための出発化合物を有機溶媒中に含む純粋な溶液、ゾルまたは懸濁液で

被覆し、その後、熱処理して導電性の、酸化物化合物を形成することにより1つ以上の電極層を製造することを特徴とする電子薄膜部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は基板と、底部電極、頂部電極および、随意の、1つ以上の中間電極のための電極層を備え、さらに機能的中間層を備え、前記電極層が導電性の、酸化物化合物を含む電子薄膜部品に関する。

【0002】

【従来の技術】かかる部品は個別部品または多機能、多部品系、例えば不揮発性強誘電性メモリ、ダイナミックランダムアクセス読み書きメモリ、集積化コンデンサ、薄膜アクチュエータ、薄膜抵抗器、圧電センサ、圧電トランスデューサ、焦電型センサ、電気光学部品または集積化受動部品(IGM)を含むモジュールである。

【0003】例えば、不揮発性強誘電性メモリ、圧電トランスデューサ、センサおよびアクチュエータならびに焦電型センサの分野では、 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 、式中 $x = 0.3 \sim 0.7$ 、ならびに $Pb_{1-x}, La_xZr_xTi_{1-x}O_3$ 、式中 $y = 0.3 \sim 0.07$ 、 $x = 0.4 \sim 0.6$ 、および Pb_{1-x}, La_xTiO_3 、式中 $y = 0.05 \sim 0.16$ の組成のペロブスカイトの機能的層を電極間に積み重ねる。コンデンサおよび抵抗器を含む、従来技術におけるフィルタ処理用の高周波モジュールには機能的層として SiO_2 および Si, N_4 の組み合わせが含まれる。

【0004】これらの薄膜部品および他の薄膜部品では、電極物質として白金が用いられる。白金は、600～800 °Cの酸素雰囲気下に薄膜部品を製造する間に電極物質を焼結する際、電極物質が機能的層の物質、例えばペロブスカイトと反応するのを防ぐため、他の電極物質、例えば Cu, Al または Au/Pd よりも好ましい。しかし、白金電極を基板に接続することには問題がある。Pt電極層を、 SiO_2 絶縁層を有するシリコンのような、通常の基板に良好に接着させるために、接着層、例えば薄い Ti 層を Si/SiO_2 と Pt の間に中間層として付加的に設ける必要がある。また、最適化電極層および接着層の場合には、ペロブスカイト層の焼結後の Pt 電極の接着が不十分であることが多い。結果として、底部電極を含むコンデンサ全体のアセンブリが後処理中に基板から剥離することになる。このことは、多くの用途に高信頼性部品が今まで製造されない理由である。

【0005】半導体IC、例えば、集積化コンデンサ、強誘電性、不揮発性メモリまたはランダムアクセス読み書きメモリに対する、ならびに焦電型および圧電性部品に対するペロブスカイト層の集積化を除き、集積化受動部品を含むモジュールの製造にもペロブスカイト層を用いる。前記モジュールでは、ペロブスカイト層を薄膜コンデンサにおける誘電体として用い、また Pt 電極のよう、電極間に堆積する。またこの用途において、基板物

50

質、例えばSi/SiO₂またはAl₂O₃への不十分な接着、および機能的層、例えばPb_{1-x-y}La_xZr_yTi_{1-x}O₃、式中0.53<x<1でy=0.05~0.15であり、またはPb(Mg,Nb)_xTi_{1-x}O₃、式中0.65<x<1を含む酸化物ペロブスカイト層への白金層の不十分な接着は明らかな欠点である。

【0006】Ti/Pt電極層のさらなる欠点はこの物質系が陰極線スパッタ処理または電子線蒸発のような真空技術によって堆積することができるにすぎないことにある。しかし、前記方法には、高額な投資、ならびに例えば陰極線法の場合には、高価なPtターゲットを購入する必要があるといった高額な操作費用が含まれる。

【0007】Ti接着層および底部電極としてのPt層ならびに頂部電極としてのPt層を有するSi基板上の、PbZr_xTi_{1-x}O₃、式中x=0.2~0.7のよう、ペロブスカイト層が新規な種類のメモリ、すなわち強誘電性不揮発性メモリで用いられる。しかし、多くの研究は、かかる強誘電性メモリセルが堆積条件に依存して、多少の疲労度を示すことを明らかにした。かかる強誘電性メモリセルの切替電荷は、数百回の切替サイクルの後、明らかに減少し、この結果として、かかるメモリセルはもはや機能的でない。これらの物質における疲労発生の原因となる現象はこれまで未知であるが、既知の機能的層を組み合わせた他の電極物質を用いて前記疲労を除去する必要がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】この欠点を解決するために、欧州特許出願公開第EP-A-0 495 114号明細書には、半導体基板上に能動素子を形成する強誘電性フィルムが、強誘電性フィルムと積層構体を形成する電極により集積化される半導体部品が提案されており、上記積層構体を形成する一方または両方の電極は、主としてITO(酸化インジウムおよび酸化ズズの混晶)、酸化ルテニウム、酸化レニウム、酸化タンクスチン、酸化クロムまたは酸化モリブデンから成る酸化物導体である。これらの酸化物電極はスパッタ処理により製造される。ITO層を除き、これら酸化物層は極めて碎けやすく、部分的に、導電性が不良である。

【0009】したがって、本発明の目的は、優れた接着性、十分な導電性を示し疲労を示さない優れた電極層を有する電子薄膜部品、ならびにかかる薄膜部品を製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、この目的は、少なくとも1つの電極層がTiO_x、式中1≤x≤2、EuO_x、式中1≤x≤2、LiTi₂O₄、LiV₂O₄、SrVO₃、Er_xNbO₃、式中0.65≤x≤0.92、RbWO₃、Na_xWO₃、A_xP₂W₁₂O₄₂、式中A=K、Rb、Tl、Na、Ta、W_{1-x}O₃、式中x=0.64およびx-y=0.18、Na_{1-x}Sr_xNbO₃、LaTiO₃、CeTiO₃、CaVO₃、La_{1-x}Sr_xVO₃、SrCoO₃

, CaRuO₃、SrRuO₃、BaRuO₃、BaPbO₃、SrMoO₃、Sr_{1-x}La_xO₃、La_xBaCu_{1-x}O₃、La_{1-x}Sr_xCuO_{4-x}、YBa₂Cu₃O_{7-x}、Bi₂Sr₂Ca₂O_{8+y}、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y}、Tl₂Ba₂Ca₂O_{8+y}、Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+y}、La₂BaCu₆O₁₃、Cd_{1-x}Sr_xVO₃、CaCrO₃、SrFeO₃、EuNbO₃、SrIrO₃、CaMoO₃、BaMoO₃、Bi₂Ru₃O₁₁、V₂O₅、CrO₂、MoO₃、WO₃、RhO₂、PtO₂、RuO₂、式中1.5≤x<2、IrO_x、式中1.5≤x≤2、SnO_{2-x}、La₂Ni₂O₅、La₂Ni₂O₄、M_xV₂O_{5-x}、式中M=Tm、Lu、M_xMo₂O₆、式中M=Nd、Sm、Gd、Lu_xRu₂O₇、Pb_xRu₂O₇、Bi_xRu₂O₇、Pb₂Os₂O₇、Tl₂Os₂O₇、Pb₂Ir₂O₇、Tl₂Rh₂O_{7-x}、K₂MoO₃、Rb₂MoO₃、Tl₂MoO₃、M_xV₂O₅、式中M=Cu、Na、Mo₂O₆、もしくはTl₂O_{7-x}から成るか、あるいは前記酸化物化合物の物理的混合物および/または固溶体から成るか、あるいは50重量%以下のさらなる化合物もしくは金属を添加した前記酸化物化合物の物理的混合物および/または固溶体から成ることで達成される。

【0011】前記電極層は、“ダスト形成”がなく、一層厚い層厚を用いる場合にも、ダスト形成がない、著しく延性が大で、可撓性の層を形成するので、前記電極層は優れた接着性を示す。このことは、基板または機能的層との界面に無機酸化物反応層が容易に形成されるという事実に起因すると思われる。基板への良好な結合により、転送抵抗が低く、電圧ピークがなく、比較的長い作動時間の後でさえも、界面の不活性化が起こらない。

【0012】本発明に係る導電性酸化物化合物は著しく高い導電率に特徴がある。これら化合物は低温で製造することができ、従来技術の通常の機能的層と不都合な相互作用をしない。

【0013】本発明の範囲内では、電極層のさらなる化合物がRuO₂またはReO₃であるのが好ましい。これら化合物が濃密層として接着性が乏しい場合にも、若干のRuO₂を含む電極層は電気光学用に極めて適切であり、若干のReO₃を含む電極層はメモリ用に極めて適切である場合がある。

【0014】他の好ましい例では、電極層がさらに化合物TiO₂、SiO₂またはAl₂O₃を含む。網状構造の形成の結果として、これら化合物により電極層の延性が付加的に増加する。

【0015】さらに、電極層が化合物SnO₂を含むのが好ましい場合がある。前記化合物は電極層の強度を増加させ、その後の層の堆積を容易にする。

【0016】本発明の範囲内では、本発明に係る酸化物化合物と物理的混合物を形成する、電極層に含まれる金属が、白金、パラジウム、イリジウム、金、銀および/または銅あるいはこれらの合金であるのが好ましい場合がある。前記金属は電極の導電性を高めると同時に、層の形態を改良し、その結果、最終的温度処理中にヘアラックが形成される傾向を抑制する。

【0017】本発明における電極層は機能的中間層がベ

ロブスカイトから成る電子薄膜部品に極めて適切に用いることができる。本発明に係る酸化物化合物を含む電極層および機能的ペロブスカイトの相互潤滑性は従来技術の金属電極層に比較して極めて良好であり、さらに熱膨張率間の相違は小さい。

【0018】電子薄膜部品の基板はSi、GaAs、サファイア、ガラス、石英、 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 または AlN から成るのが好ましい。酸化物化合物から成る、SiまたはGaAsの基板上の従来の絶縁層に対する、本発明に係る酸化物化合物を含む電極層の接着性は極めて良好である。このことは、例えば、 MgO 、 Al_2O_3 、ガラス、石英、 ZrO_2 またはサファイアから成る酸化物基板にも適用される。

【0019】本発明の電子薄膜部品の製造方法は、基板または機能的中間層を、湿式化学堆積法により、導電性の酸化物化合物のための出発化合物を含む純粋な溶液、ゾルまたは懸濁液で被覆し、その後、熱処理して導電性酸化物化合物を形成することにより1つ以上の電極層を製造することを特徴とする。かかる方法は多くの利点を有する。まず、この方法により酸化物化合物、混晶または2以上の元素の物理的混合物を含む電極層を、適切な出発化合物を単に混合し共堆積法を行うことによる簡単な方法で作製することができる。第2に、200nm未満の厚さを有する極めて薄いフィルムを容易に得ることができる。第3に、このようにして堆積したフィルムは温度変化に不感受性であるが、電気メッキ、スパッタ処理、CVDまたはPVDにより堆積したフィルムは加熱した場合に離層し易い。

【0020】出発化合物は金属有機化合物または硝酸塩含有、ハロゲン化合物含有または水酸化物含有化合物であるのが好ましい。金属有機化合物は相互に容易に混合することができるが、これら化合物は制御された方法で酸素流中に導入し炭素含有物を除外する必要がある。特に硝酸塩含有化合物は、極めて低い温度で分解し、それにより酸化性ガスを反応に与え、前記ガスが酸化物である、導電性化合物の形成を促進するという利点を有する。

【0021】本発明の範囲内では、湿式化学堆積法は遠心法であるのが好ましい。遠心により極めて平滑な、薄く継じわのない層を生じる。

【0022】さらに、多数の層に被膜を設けると、層の延性が増加するので、このようにするのが好ましい。

【0023】種々の層が異なる組成を有し、その結果、前記層の基板または機能的層への一層良好な適応が達成されるのが好ましい場合がある。

【0024】あるいはまた、被膜を高温で堆積するのが好ましい場合がある。これは特に焼結中に著しく収縮する電極層に対し有利である。しかし、一般に、この方法は驚くほど低温で結晶質電極層を生成し、その結果、部品上の熱負荷が小さくて済むという利点があると考えられる。

【0025】さらに、湿式化学堆積法に次いで熱処理を行うことにより、機能的層を作製するのが好ましい。この処理により、簡単で安価な方法が得られ、このようにして堆積した層は著しく低温で焼結することができ、これにより基板、電極層および機能的層のアセンブリ上の製造プロセス中の熱負荷を減少させることができる。

【0026】次いで、本発明をより詳細に説明する。導電性酸化物電極層の製造のための、本発明の湿式化学堆積法を行うために、金属有機出発化合物または分解して所望の化合物を形成する硝酸塩含有、塩化物含有もしくは水酸化物含有化合物を用いる。無機化合物として、ニトロシル硝酸塩、例えば、ニトロシル硝酸ルテニウム、ニトロシルハロゲン化物、オキシ硝酸塩、ヒドロキシ硝酸塩または有機溶媒に溶解する酢酸塩、例えば、酢酸鉛を用いるのが有利である。金属有機化合物として、多数の化合物、例えば、酢酸塩または酢酸の塩（カルボン酸塩）、アルコキシドおよび β -ジケトネートを用いることができ、この方法は著しく順応性がある。あるいはまた硝酸塩、塩化物、水酸化物、等をアルコール、酢酸、アルデヒド、ケトン等と反応させることにより、その場で金属有機化合物を調製することができる。これらの金属を堆積するために、市場で入手し得る樹脂酸塩も極めて有利に用いることができる。例えば、金属有機化合物が液体状である場合、これらの化合物は相互に直接混合することができる。しかし、通常出発化合物を共通の溶媒、例えば、イソブロパノール、n-ブタノール、キシロール等に溶解する。これら溶液の粘度は25センチポアズ～800ポアズの範囲でよく、さらにこれら溶液の乾燥特性および揮発性を随意に設定することができる。金属有機化合物を用いる方法にはゾルーゲル法および金属有機堆積法(MOD)が含まれる。MOD法は比較的高い分子量を有する出発物質、例えばオクタン酸塩およびデカン酸塩を用い、加水分解反応に関してゾルーゲル法の物質よりも感受性が低い。このことにより、著しく一層簡単なプロセス制御が可能になる。

【0027】これら溶液を基板に塗布する。前記基板は代表的に単結晶または多結晶シリコンから成るが、あるいはまた、他の、既知のガラス、石英、サファイア、ヒ化ガリウム、 MgO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 または AlN のような基板物質から成る場合がある。

【0028】現在の技術に従って、シリコン基板を絶縁層 SiO_2 で被覆し、 Al_2O_3 基板をガラス層で被覆して平滑な基板を得、他の基板を、例えば、パラジウムまたはチタン合金の結合層で被覆する。本発明の範囲内では、用語“基板”には前記方法で予め処理する基板も含まれると解する必要がある。

【0029】基板は遠心法（スピンドル法）によるか、または含浸、吹き付けもしくはロール塗りにより被覆することができる。

【0030】初めて堆積した層は非晶質であり、溶媒お

およびアルコラート群または他の有機もしくは無機残分を含む。セラミック電極層を作製するために、温度処理を行う必要があり、この間に電極層において種々の転化相が生じる。温度処理の開始時には、層を乾燥し溶媒を蒸発させる。さらに温度を上昇させて有機および無機残分を熱分解反応中に放出する。結果として、層を無機フィルムに転化させる。通常出発化合物の熱分解を酸化性雰囲気、すなわち、酸素または空気中で行う。これら条件下には、貴金属である白金、パラジウム、イリジウム、銀、金、銅およびこれらの合金が金属フィルムを形成するにすぎない。他の元素は酸化物として堆積する。次いで、ゲル構造を圧縮する。粒の成長が400°Cで始まり、所望の微細構造への結晶化が始まる。この方法では、優れた特性を有する複合酸化物系を含む電極層を製造することができる。次いで、機能的層をこのようにして設けた電極の上に堆積する。上述の用途には、前記機能的層は一般的に強誘電性ペロブスカイト、例えばチタン酸ジルコニウム鉛またはそのドーピングした変形物、例えばチタン酸ニオブマグネシウム鉛、またはチタン酸バリウム、 SiO_2 と Si_3N_4 との組み合わせから形成するか、または $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ の焦電型層である。他の機能的層が当業者に知られている。また、前記層は湿式化学堆積法、例えば、ゾルゲル法で堆積するのが好ましい。あるいはまた、スパッタ処理またはレーザアブレーションのような、他の方法を用いることができる。

【0031】これらの層を堆積した後、層を温度処理する必要がある。代表的な値は1分～1時間400～700°Cである。

【0032】次いでこれらの機能的層に中間電極およびさらなる機能的層または頂部電極を設ける。前記頂部電極は従来技術の、例えば、スパッタ処理したPt電極でよい。本発明に係る頂部電極は、湿式化学堆積した、導電性酸化物化合物を含み、また高割合の貴金属を含む必要がある。次いで、頂部電極をリソグラフィ法、イオンエンチャージまたは同様の方法により構造化する。次に、この部品にさらなる温度処理を施し、随意に、機能的層にさらなる構成法を施す。

【0033】

【実施例】

実施例1

遠心法によるSi基板上への薄い RuO_x 層の堆積

薄い RuO_x 層を堆積するため、0.3171gのニトロシリ硝酸ルテニウムを5mlの1-ブロバノールに溶解し、0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして製造した溶液を、熱酸化により製造した0.5μmの厚さの SiO_2 層から成るSi-(100)-基板上に塗布した。堆積処理後、この基板を350°Cで3分間加熱板上で熱処理した。この処理後に、約0.03μmの厚さを有する薄い、結晶質の、微粒子 RuO_x 層を得た。約0.1μmの層厚を得るために、被覆処理を2回繰り返した。

【0034】ルテニウム含有層は既に極めて低い温度で著しく不規則な酸化物を初めに形成する不足当量(sub stoichiometric)の RuO_x を含み、さらにその後の電極層は、高結晶性の、十分な架橋形態および金属導電性を示す。

【0035】実施例2

遠心法によるSi基板上への薄い $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 層の堆積
薄い $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 層を堆積するため、0.3171gのニトロシリ硝酸ルテニウムおよび0.3243gの酢酸鉛(Pb 63.9重量%)を5mlの1-ブロバノールに溶解し、0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして製造した溶液を、熱酸化により製造した0.5μmの厚さの SiO_2 層から成るSi-(100)-基板上に塗布した。前記被覆処理後、この基板を350°Cで3分間加熱板上で熱処理した。前記処理後に、薄い $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 層を得た。層厚を増すために、被覆処理を数回繰り返した。

【0036】実施例3

RuO_x 層上への $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 層の堆積

実施例1により製造した、底部電極として導電性 RuO_x 層を含む基板上に $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 層を堆積するため、次の溶液を調製した。組成 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ の最初の $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 層を堆積するため、17.97gの酢酸鉛三水和物(Pb 54.8重量%)を60gのメトキシエタノールに溶解し、この溶液に9.34gのチタン-テトラ-n-ブチレート(Ti 14.1重量%)および6.57gのジルコニウム-テトラ-n-ブチレート(Zr 20.53重量%)を添加した。この溶液を均一に混合した。過剰の鉛を含む溶液を24時間後に、約0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通した。実施例1で製造した基板を組成Pb: Zr: Ti = 1.1: 0.35: 0.65を有するこの溶液で、被覆した。被覆はこの溶液を基板上に1分当たり2,500回転でスピンドル塗布することにより行った。被覆した基板を350°C/分の割合で550°Cまで加熱し、この温度に1時間維持し、次いで約350°C/分の割合で冷却した。

【0037】組成 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ のさらなるペロブスカイト層をこのペロブスカイト層上に堆積した。この目的のために、次のような溶液を調製した。9.41gの酢酸鉛(Pb 63.9重量%)を13mlのメトキシエタノールに溶解した。4.22gのチタン-テトラ-n-ブチレート(Ti 14.1重量%)および6.57gのジルコニウム-テトラ-n-ブチレート(Zr 20.53重量%)を3mlのメトキシエタノールに溶解した。かき混ぜながらチタンおよびジルコニウム含有溶液を酢酸鉛溶液に添加した。この溶液は過剰量の鉛を含んだ。さらに、0.7mlの蒸留水、0.37mlの濃 HNO_3 および26.4mlのメトキシエタノールから加水分解溶液を調製した。この加水分解溶液を鉛、チタンおよびジルコニウムを含む溶液に添加した。このようにして予め加水分解した溶液を0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通した。この溶液を上述の $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 層に塗布した。組成Pb: Zr: Ti = 1.1: 0.53: 0.47を

有する溶液を、1分当たり2,500回転でスピンドルにより均一に分配して600°Cで転化させた。次いで、この層を5°C/分の割合で650°Cまで加熱しこの温度で30分間処理した。ここに記載した層構造はほとんど疲労を示さない強誘電性メモリセルの製造にとって重要である。

【0038】実施例4

2つの導電性RuO_x層上へのPbZr_xTi_{1-x}O₃層の堆積ほとんど疲労を示さない、強誘電性不揮発性メモリセルのためのコンデンサ配列を堆積するために、PbZr_xTi_{1-x}O₃層を2つの導電性酸化物電極、すなわち、底部電極および頂部電極間に積み重ねた。

【0039】この目的に対し、導電性酸化物RuO_x層を、0.5μmの厚さのSiO₂層から成るSi基板上に堆積した。RuO_x被覆法は実施例1の方法に相当する。このRuO_x層を実施例3に従ってPbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層およびPbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層で被覆した。前記PbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層に約0.1μmの厚さのRuO_x層を実施例1に従って設けた。

【0040】実施例5

RuO_x層上へのPbMg_{0.33}Nb_{0.67}O₃層の堆積

Si/SiO₂、Al₂O₃、ガラス、石英のような基板に良好に接着する薄膜コンデンサを製造するために、0.1μmの厚さのRuO_x層を実施例1に従って500nmの厚さのSiO₂層から成るSi基板の上に堆積した。PbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層を実施例3に従って遠心法によりこのRuO_x層上に堆積した。この被膜を650°Cで1分間焼結した。Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.67})_{0.33}Ti_{0.67}O₃層をゾルゲル法によりこのペロブスカイト層上に堆積した。被覆溶液を調製するために、1.822gのマグネシウムエトキシド(Mg 21.46重量%、1.024gのニオブエトキシド(Nb 29.64重量%)および7.46gのチタン-イソプロポキシド(Ti 16.86重量%)を104gのエチレングリコールモノメチルエーテル中に溶解し、24時間還流させた。さらに、56.93gの酢酸鉛(Pb 63.85重量%)を185gのエチレングリコールモノメチルエーテルに溶解した。61.12gのMg-Nb-Ti溶液を、かき混ぜながら、56.26gの酢酸鉛溶液と混合し、20時間還流した。次いで、過剰量の鉛を含む溶液を0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通し、濾液を上記の、予め処理した基板に1分当たり2,500回転の遠心により塗布した。この被膜を650°Cで1分間焼結した。Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.67})O₃層を設ける処理を5回繰り返した。

【0041】実施例6

RuO_x層上へのPb_{0.33}La_{0.12}Zr_{0.55}Ti_{0.05}O₃層の堆積

高シートキャパシタンスおよび、Si/SiO₂、Al₂O₃、ガラス、石英のような、基板への良好な接着を有する薄膜コンデンサを製造するために、500nmの厚さのSiO₂層から成るSi基板に実施例1に従って0.1μmの厚さのRuO_x層を設けた。実施例3に従って、PbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層を遠心によりこのRuO_x層上に設けた。Pb_{0.33}La_{0.12}Zr_{0.55}Ti_{0.05}O₃層を設ける処理を5回繰り返した。

., Ti_{0.55}O₃層をゾルゲル法により、このペロブスカイト層上に堆積した。この目的のため、溶液を調製した。被膜を設けるために、8.118gの酢酸鉛(Pb 63.85重量%)を30mlのメトキシエタノールに溶解した。7.714gのジルコニウム-n-プロポキシド(Zr 20.68重量%)、2.131gのチタン-イソプロポキシド(Ti 16.85重量%)および1.28gの酢酸ランタン水和物(La 32.3重量%)をこのPb溶液に添加した。過剰量の鉛を含むこの溶液を均一に混合し、メトキシエタノールと1:1の比で希釈し、次いで0.2μmの孔径を有する酢酸セルロースフィルタに通した。RuO_xおよびPbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層を有する基板上にわたり、この濾液を1分当たり2,000回転の遠心により分配した。この被膜を400°C/分の割合で酸素雰囲気下の拡散炉で700°Cまで加熱し、この温度に40分間維持し、その後約400°C/分の割合で冷却した。所望の層厚に依存して、この被覆処理を何回か繰り返すことができる。最後の被覆処理後、この層をまず400°C/分の割合で700°Cまで加熱し、この温度に40分間維持し、5°C/分の割合で750°Cまで加熱し、次いで約400°C/分の割合で冷却する最後の処理にかける。

【0042】実施例7

Pb₂Ru₂O₇層上へのPb_{0.33}La_{0.12}Zr_{0.55}Ti_{0.05}O₃層の堆積
薄膜コンデンサを製造するために、500nmの厚さのSiO₂層から成るSi基板に実施例2に従って0.1μmの厚さのPb₂Ru₂O₇層を設けた。実施例3に従って、PbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層を遠心によりこのPb₂Ru₂O₇層上に設けた。このペロブスカイト層にPb_{0.33}La_{0.12}Zr_{0.55}Ti_{0.05}O₃層を実施例6に従って、ゾルゲル法により、設けた。

【0043】実施例8

Pb₂Ru₂O₇層上へのPb_{0.33}La_{0.12}Zr_{0.55}Ti_{0.05}O₃層の堆積
圧電性用途にPb_{0.33}La_{0.12}Zr_{0.55}Ti_{0.05}O₃層を堆積するため、500nmの厚さのSiO₂層から成るSi基板に実施例2に従ってPb₂Ru₂O₇層を設けた。実施例3に従って、PbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層を遠心によりこのPb₂Ru₂O₇層上に設けた。Pb_{0.33}La_{0.12}Zr_{0.55}Ti_{0.05}O₃層をゾルゲル法により、このペロブスカイト層に設けた。この目的のために、ある溶液を調製した。被覆用に、10.0gの酢酸鉛(Pb 63.85重量%)を35mlのメトキシエタノールに溶解した。6.480gのジルコニウム-n-プロポキシド(Zr 20.68重量%)を7mlのメトキシエタノールに溶解した。3.701gのチタン-テトラ-n-ブチレート(Ti 14.1重量%)および0.596gの酢酸ランタン水和物(La 32.3重量%)をこの溶液に添加した。この過剰量の鉛を含む溶液を均一に混合し、次いでメトキシエタノールと1:1の比で希釈し、その後0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通した。この濾液を、Pb₂Ru₂O₇およびPbZr_{0.33}Ti_{0.67}O₃層を有する基板上にわたり、1分当たり2,000回転の遠心により分配した。この被膜を約400°C/分の割合で酸素雰囲気下の拡散炉で700°Cまで加熱し、この温度に1時間維持し、次いで400°C/分の割合で冷却する最後の処理にかける。

11

で冷却した。所望の層厚に依存して、この被覆法を何回か繰り返すことができる。最後の被覆処理において、この層を 400°C/分の割合で 700°Cまで加熱し、この温度に40分間維持し、次いで 5°C/分の割合で 750°Cまで加熱し、750°Cで 1時間処理し、次いで 400°C/分の割合で冷却した。

【0044】実施例9

遠心法による Si 基板上への Sr_x, La_y, Co_z, 層および PbZr_xTi_{1-x}O₃ 層の堆積

薄い Sr_x, La_y, Co_z, 層を堆積するため、1.0270g のオクタン酸ストロンチウム (Sr 9.38 重量%) および 1.3297g のナフテン酸コバルトを 16ml のブタノールおよび 3ml のメタノールに溶解した。0.4847g のランタンアセチルアセトネットをこの溶液に添加し、溶液を 24 時間均一に混合して、0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、熱酸化により製造した 0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si-(100)-基板上に塗布した。被覆処理後、基板を 600°C で 30 分間処理した。この被覆法を 5 回繰り返した。実施例 3 に従って、この基板に薄い PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層および薄い PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層を連続して塗布した。これらの層の積み重ねは、ほとんど疲労を示さない、強誘電性、不揮発性メモリセルの作製にとって極めて重要である。Sr_x, La_y, Co_z, 層を含む電極層はペロブスカイトの、機能的層のエビタキシャル成長を高め、それらの特性に明らかな効果を示す。

【0045】実施例10

遠心法による Si 基板上への Sr_x, La_y, Co_z, 層、PbZr_xTi_{1-x}O₃ 層ならびに Sr_x, La_y, Co_z, 層の堆積

ほとんど疲労を示さない強誘電性メモリセルを作製するため、Si 基板、500nm の厚さの SiO₂ 層、Sr_x, La_y, Co_z, 層ならびに PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層および PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層を含む構成物を実施例 3 に従って製造した。薄い Sr_x, La_y, Co_z, 層を遠心により Pb_x, Ti_{1-x}O₃ 層上に設けた。この目的のため、実施例 3 に従って調製した溶液を Pb_x, Ti_{1-x}O₃ 層上に塗布し、1 分当たり 2,000 回転で均一に分配した。被覆処理後、この構造体を 30 分間 600°C で処理した。この被覆法を 5 回繰り返した。

【0046】実施例11

RuO_x 層上への PbZr_xTi_{1-x}O₃ 層の堆積

焦電型用途に PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層を堆積するため、500nm の厚さの SiO₂ 層から成る Si 基板に実施例 1 に従って、RuO_x 層を設ける。実施例 3 で説明した溶液を含む、0.1 μm の厚さの PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層をこの RuO_x 層上に設ける。この溶液を 1 分当たり 2,500 回転の遠心により堆積する。PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層を形成するため、この構造体を約 350°C/分の割合で拡散炉において 550°C まで加熱し、この温度に 1 時間維持し、次いで約 350°C/分の割合で冷却する。この PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層上に、組成 PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ のペロブスカイト層を堆積

12

するために、溶液を次のように調製する。8.650g の酢酸鉛 (Pb 63.9 重量%) を 13.1ml のメトキシエタノールに溶解した。4.204g のチタン-テトラ-n-ブチレート (Ti 4.1 重量%) および 5.076g のジルコニウム-テトラ-n-ブチレート (Zr 20.53 重量%) を 3ml のメトキシエタノールに溶解した。このチタンおよびジルコニウム含有溶液をかき混ぜながら酢酸鉛の溶液に添加した。さらに、0.64ml の蒸留水、0.33ml の濃 HNO₃ および 26.4ml のメトキシエタノールから成る加水分解溶液を調製した。この加水分解溶液を鉛、チタンおよびジルコニウムを含む溶液に添加した。このようにして予め加水分解した溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。次いで、この過剰量の鉛を含む溶液を組成 PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ の基板上にわたり、1 分当たり 2,500 回転の遠心により均一に分配した。この構造体を 600°C で 1 時間焼成した。所望の層厚に依存して、この被覆法を何回か繰り返すことができる。最後の被覆処理で、この層を 600°C で 1 時間予備焼成し、5°C/分の割合で 650°C まで加熱し、この温度で 30 分間処理する。

【0047】実施例12

遠心による Si 基板上への薄い SrRuO₃ 層の堆積

薄い SrRuO₃ 層を堆積するため、0.2357g のストロンチウム-イソプロボキシド (Sr 37.18 重量%) を 2ml のメトキシエタノールに溶解した。0.3171g のニトロシリ硝酸ルテニウムを 3ml のメトキシエタノールに溶解した。両溶液をかき混ぜながら混合し、次いで、0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、熱酸化により製造した 0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si-(100)-基板上に塗布した。被覆処理の後、この基板を 350°C で 3 分間加熱板上で熱処理した。所望の層厚を得るために、この被覆法を何回か繰り返した。

【0048】実施例13

SrRuO₃ 層上への Pb_x, La_y, Zr_z, Ti_{1-x-y-z}O₃ 層の堆積

高シート静電容量および、Si/SiO₂, Al₂O₃、ガラス、石英のような、基板への良好な接着を有する薄膜コンデンサを製造するために、500nm の厚さの SiO₂ 層から成る Si 基板に実施例 1 に従って SrRuO₃ 層を設けた。実施例 3 に従って、PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層を遠心によりこの SrRuO₃ 層上に設けた。Pb_x, La_y, Zr_z, Ti_{1-x-y-z}O₃ 層をゾルゲル法により、このペロブスカイト層上に堆積した。この目的のため、実施例 7 に従って調製した溶液を製造した。SrRuO₃ および PbZr_x, Ti_{1-x}O₃ 層を含む基板上にわたり、この溶液を 1 分当たり 2,000 回転の遠心により分配した。この被膜を約 750°C で 1 分間、酸素雰囲気下の拡散炉で焼結した。この Pb_x, La_y, Zr_z, Ti_{1-x-y-z}O₃ 層を塗布する被覆法を 4 回繰り返した。

【0049】実施例14

遠心法による Si 基板上への薄い BaRuO₃ 層の堆積

薄い BaRuO₃ 層を堆積するため、0.31572g のバリウムエ

40

13

トキシド (Ba 43.5 重量%) を 5 ml のメトキシエタノールに溶解した。この溶液に 0.3171g のニトロシル硝酸ルテニウムを添加した。この溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、熱酸化により製造した 0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si(100) - 基板上に塗布した。被覆処理の後、この基板を 350°C で 3 分間、加熱板上で熱処理した。所望の層厚を得るために、この被覆法を何回か繰り返した。

【0050】実施例 15

BaRuO₃ 層上への Pb(Mo_{0.33}Nb_{0.67})_{0.66}Ti_{0.33}O₃ 層の堆積
Si/SiO₂、Al₂O₃、ガラス、石英のような基板への良好な接着を示す薄膜コンデンサを製造するために、実施例 14 に従って 500nm の厚さの SiO₂ 層から成る Si 基板に BaRuO₃ 層を設けた。実施例 3 に従って、PbZr_{0.33}Ti_{0.66}O₃ 層を遠心によりこの BaRuO₃ 層上に設けた。この被膜を 650°C で 1 分間焼結した。Pb(Mo_{0.33}Nb_{0.67})_{0.66}Ti_{0.33}O₃ 被膜をゾルゲル法によりこのペロブスカイト層上に設けた。被覆溶液に対して、実施例 6 における処理を繰り返した。この溶液を上記の、予め処理した基板に 1 分当たり 2,500 回転の遠心により塗布した。この被膜を 650°C で 1 分間焼結した。Pb(Mo_{0.33}Nb_{0.67})_{0.66}Ti_{0.33}O₃ 被膜を設ける処理を 6 回繰り返した。

【0051】実施例 16

Si 基板上への薄い (RuO_x)_{0.7}(TiO₂)_{0.3} 層の堆積
薄い (RuO_x)_{0.7}(TiO₂)_{0.3} 層を堆積するため、0.3171g のニトロシル硝酸ルテニウムおよび 0.1459g のチタン-テトラ-n-ブチレートを 5 ml の 1-プロパンノールに溶解した。この溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si(100) - 基板上に塗布した。被覆処理の後、この基板を 350°C で 3 分間、加熱板上で熱処理した。所望の層厚を得るために、この方法を何回か繰り返した。

【0052】実施例 17

Si 基板上への薄い、導電性の RuO_x および Pt 層の堆積
薄い、導電性の RuO_x および金属 Pt から成る層を堆積するため、0.3171g のニトロシル硝酸ルテニウムおよび 0.1966g の白金アセチルアセトネットを 8 ml のメトキシエタノールに溶解した。この溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si(100) - 基板上に塗布した。被覆処理の後、この基板を 600°C で 1 分間、炉の中で熱処理した。所望の層厚を得るために、この方法を何回か繰り返した。

【0053】実施例 18

Si 基板上への薄い、導電性の RuO_x および Pt 層の堆積
薄い、導電性の RuO_x および金属 Pt から成る層を堆積するため、0.3171g のニトロシル硝酸ルテニウムおよび 0.3044g の白金-ヘキサフルオロアセチルアセトネットを 8 ml のメトキシエタノールに溶解した。この溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si(100) - 基板上に塗布した。得られた層を 350°C の温度で 5 分間、熱処理した。所望の厚さに達するまで、この被覆法を何回か繰り返した。この部品を 600°C の温度の炉の中で 1 分間、後処理にかけた。

【0054】実施例 19

トを 8 ml のメトキシエタノールに溶解した。この溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si(100) - 基板上に塗布した。被覆処理の後、この基板を 350°C で 3 分間、加熱板上で熱処理した。所望の層厚を得るために、この方法を何回か繰り返した。次いで、最終的処理を 650°C の炉の中で行った。

【0055】実施例 20

Si 基板上への薄い導電性の RuO_x および Pd 層の堆積
薄い、導電性の RuO_x および金属 Pd から成る層を堆積するため、0.3171g のニトロシル硝酸ルテニウムを 5 ml の 1-プロパンノールに溶解した。0.09g の酢酸パラジウムを 2 ml の酢酸に溶解した。パラジウム含有溶液をルテニウム溶液に添加した。この Pd-Ru 溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si(100) - 基板上に塗布した。被覆処理の後、この基板を 550°C の温度で 30 分間、熱処理した。所望の層厚を得るために、この方法を何回か繰り返した。次いで、最終的処理を 600°C の炉の中で行った。

【0056】実施例 21

Si 基板上への薄い導電性の RuO_x および Pd 層の堆積
薄い、導電性の RuO_x および金属 Pd から成る層を堆積するため、0.3171g のニトロシル硝酸ルテニウムおよび 0.1520g のパラジウムアセチルアセトネットを 8 ml のメトキシエタノールに溶解した。この溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、0.5 μm の厚さの SiO₂ 層から成る Si(100) - 基板上に塗布した。被覆処理の後、この基板を 600°C で 1 分間、炉の中で熱処理した。所望の層厚を得るために、この方法を何回か繰り返した。

【0057】実施例 22

RuO_x 電極層上への Pb(Sc_{0.3}Ta_{0.7})O₃ 層の堆積
650°C で Pb(Sc_{0.3}Ta_{0.7})O₃ 層を製造するため、500 nm の厚さの SiO₂ 層から成る Si 基板に、まず実施例 1 に記載したような 0.5 μm の厚さの RuO_x 層を設けた。実施例 40

50

3に従って、 $PbZr_{0.3}Ti_{0.6}O_3$ の成核層を遠心によりこの RuO_x 層上に設けた。この被膜を550°Cで1時間焼結した。 $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 層をゾルーゲル法によりこの基板上に堆積した。被覆溶液を調製するために、2.540gのタンタルメトキシド(Ta 44.5重量%)および2.152gのスカンジウムアセチルアセトネット(Sc 12.95重量%)をエチレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、2時間還流させ、次いで冷却した。次に、4.640gの酢酸鉛*

* (Pb 64.1重量%)をこのスカンジウム－タンタル溶液に添加し、前記溶液をさらに2時間還流した。次いで、この溶液をテフロンフィルタに通し、この濾液を調製した基板上に、1分当たり2,500回転の遠心により塗布した。この被膜を600°Cで1時間、酸素流中で処理した。この鉛－スカンジウム－タンタル溶液を塗布する被覆法を3回繰り返した。この層パケットを650°Cの酸素流中で1時間処理する、熱後処理にかけた。

【手続補正書】

【提出日】平成7年8月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】実施例3

 RuO_x 層上への $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 層の堆積

実施例1により製造した、底部電極として導電性 RuO_x 層を含む基板上に $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 層を堆積するために、次の溶液を調製した。組成 $PbZr_{0.3}Ti_{0.6}O_3$ の最初の $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 層を堆積するために、17.97gの酢酸鉛三水和物(Pb 54.8重量%)を60mlのメトキシエタノールに溶解し、この溶液に9.34gのチタン－テトラ－n－ブチラート(Ti 14.1重量%)および6.57gのジルコニウム－テトラ－n－ブチラート(Zr 20.53重量%)を添加した。この溶液を均一に混合した。過剰の鉛を含む溶液を24時間後に、約0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通した。実施例1で製造した基板を組成Pb:Zr:Ti=1.1:0.35:0.65を有するこの溶液で、被覆した。被覆はこの溶液を基板上に1分当たり2,500回転でスピントン塗布することにより行った。被覆した基板を350°C/分の割合で550°Cまで加熱しこの温度に1時間維持し、次いで約350°C/分の割合で冷却した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】組成 $PbZr_{0.3}Ti_{0.6}O_3$ のさらなるペロブスカイト層をこのペロブスカイト層上に堆積した。この目的のために、次のような溶液を調製した。9.41gの酢酸鉛(Pb 63.9重量%)を13mlのメトキシエタノールに溶解した。4.22gのチタン－テトラ－n－ブチラート(Ti 14.1重量%)および6.57gのジルコニウム－テトラ－n－ブチラート(Zr 20.53重量%)を3mlのメトキシエタノールに溶解した。かき混ぜながらチタンおよびジルコニウム含有溶液を酢酸鉛溶液に添加した。この溶液は過剰量の鉛を含んだ。さらに、0.71mlの蒸留水、0.37ml

の濃HNO₃および26.4mlのメトキシエタノールから加水分解溶液を調製した。この加水分解溶液を鉛、チタンおよびジルコニウムを含む溶液に添加した。このようにして予め加水分解した溶液を0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通した。この溶液を上述の $PbZr_{0.3}Ti_{0.6}O_3$ 層に塗布した。組成Pb:Zr:Ti=1.1:0.53:0.47を有する溶液を、1分当たり2,500回転でスピントン塗布することにより均一に分配して600°Cで転化させた。次いで、この層を5°C/分の割合で650°Cまで加熱しこの温度で30分間処理した。ここに記載した層構造はほとんど疲労を示さない強誘電性メモリセルの製造にとって重要である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】実施例8

$Pb_2Ru_2O_7$ 層上への $Pb_{0.9}La_{0.05}Zr_{0.55}Ti_{0.44}O_3$ 層の堆積
圧電性用途に $Pb_{0.9}La_{0.05}Zr_{0.55}Ti_{0.44}O_3$ 層を堆積するために、500nmの厚さの SiO_2 層から成るSi基板に実施例2に従って $Pb_2Ru_2O_7$ 層を設けた。実施例3に従って、 $PbZr_{0.3}Ti_{0.6}O_3$ 層を遠心によりこの $Pb_2Ru_2O_7$ 層上に設けた。 $Pb_{0.9}La_{0.05}Zr_{0.55}Ti_{0.44}O_3$ 層をゾルーゲル法により、このペロブスカイト層に設けた。この目的のためには、ある溶液を調製した。被覆用に、10.0gの酢酸鉛(Pb 63.85重量%)を35mlのメトキシエタノールに溶解した。6.480gのジルコニウム-n-プロポキシド(Zr 20.68重量%)を7mlのメトキシエタノールに溶解した。3.701gのチタン－テトラ－n－ブチラート(Ti 14.1重量%)および0.596gの酢酸ランタン水和物(La 32.3重量%)をこの溶液に添加した。この過剰量の鉛を含む溶液を均一に混合し、次いでメトキシエタノールと1:1の比で希釈し、その後0.2μmの孔径を有するテフロンフィルタに通した。この濾液を、 $Pb_2Ru_2O_7$ および $PbZr_{0.3}Ti_{0.6}O_3$ 層を有する基板上にわたり、1分当たり2,000回転の遠心により分配した。この被膜を約400°C/分の割合で酸素雰囲気下の拡散炉で700°Cまで加熱し、この温度に1時間維持し、次いで400°C/分の割合

で冷却した。所望の層厚に依存して、この被覆法を何回か繰り返すことができる。最後の被覆処理において、この層を 400°C/分の割合で 700°Cまで加熱し、この温度に40分間維持し、次いで 5°C/分の割合で 750°Cまで加熱し、750°Cで 1時間処理し、次いで 400°C/分の割合で冷却した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】実施例11

RuO_x 層上への PbZr_xTi_{1-x}O₃層の堆積

焦電型用途に PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃層を堆積するために、500nmの厚さの SiO₂層から成る Si 基板に実施例1に従って、RuO_x 層を設ける。実施例3で説明した溶液を含む、0.1μm の厚さの PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃層をこの RuO_x 層上に設ける。この溶液を 1 分当たり 2,500 回転の遠心により堆積する。PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃層を形成するためには、この構造体を約 350°C/分の割合で拡散炉において 550°Cまで加熱し、この温度に 1 時間維持し、次いで約 350°C/分の割合で冷却する。この PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃層上に、組成 PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃のペロブスカイト層を堆積するために、溶液を次のように調製する。8.650gの酢酸鉛 (Pb 63.9 重量%) を 13.1ml のメトキシエタノールに溶解した。4.204gのチタン-テトラ-n-ブチラート (Ti 14.1 重量%) より 5.076g のジルコニウム-テトラ-n-ブチラート (Zr 20.53 重量%) を 3ml のメトキシエタノールに溶解した。このチタンおよびジルコニウム含有溶液をかき混ぜながら酢酸鉛の溶液に添加した。

さらに、0.64ml の蒸留水、0.33ml の濃 HNO₃ および 26.4ml のメトキシエタノールから成る加水分解溶液を調製した。この加水分解溶液を鉛、チタンおよびジルコニウムを含む溶液に添加した。このようにして予め加水分解した溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。次いで、この過剰量の鉛を含む溶液を組成 PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O₃の基板上にわたり、1 分当たり 2,500 回転の遠心により均一に分配した。この構造体を 600°Cで 1 時間焼成した。所望の層厚に依存して、この被覆法を何回か繰り返すことができる。最後の被覆処理で、この層を 600°Cで 1 時間予備焼成し、5°C/分の割合で 650°Cまで加熱し、この温度で 30 分間処理する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】実施例16

Si基板上への薄い(RuO_x)_{0.1}(TiO₂)_{0.9}層の堆積

薄い(RuO_x)_{0.1}(TiO₂)_{0.9}層を堆積するために、0.3171g のニトロシル硝酸ルテニウムおよび 0.1459g のチタン-テトラ-n-ブチラートを 5ml の 1-ブロバノールに溶解した。この溶液を 0.2 μm の孔径を有するテフロンフィルタに通した。このようにして調製した溶液を、0.5μm の厚さの SiO₂層から成る Si(100)-基板上に塗布した。被覆処理の後、この基板を 350°Cで 3 分間、加熱板上で熱処理した。所望の層厚を得るために、この方法を何回か繰り返した。

フロントページの続き

(51)Int.C1.^{*}
// H 01 C 7/00識別記号 序内整理番号
Z

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ハンス-ヴォルフガング ブラント
ドイツ連邦共和国 52072 アーヘン シ
ュロスパークシュトラーセ 43(72)発明者 ハンス-オット ユンク
ドイツ連邦共和国 52078 アーヘン ヴ
ォルフェルスカウル 58